

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-323036
(P2001-323036A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 F 299/02		C 0 8 F 299/02	4 J 0 1 1
2/48		2/48	4 J 0 2 7
290/06		290/06	4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/42		C 0 8 G 59/42	4 J 0 4 0
73/12		73/12	4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-143801(P2000-143801)

(22) 出願日 平成12年5月16日 (2000. 5. 16)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 松尾 雄一朗

埼玉県大宮市北袋町2-336

(72) 発明者 森 哲

東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽203

(72) 発明者 尾崎 徹

埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田3-8

(72) 発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、ソルダーレジスト樹脂組成物及びこれらの硬化物

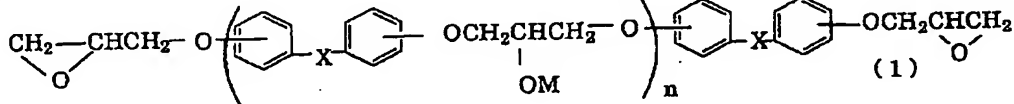
(57) 【要約】

【課題】硬化物の可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層感絶縁層用に適する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】テトラカルボン酸二無水物 (a) とポリイソシアネート化合物 (b) の反応物である末端酸無水物基又はイソシアネート基含有イミド化合物 (c) とポリオール (d) と1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する (メタ) アクリレート (e) の反応物であるオリゴマー (A) と希釈剤 (B) を含有することを特徴とする樹脂組成物。

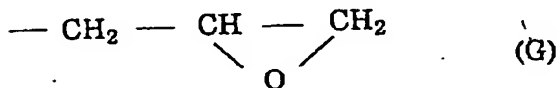
【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラカルボン酸二無水物(a)とポリイソシアネート化合物(b)の反応物である末端酸無水物基又はイソシアネート基含有イミド化合物(c)とポリオール(d)と1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(e)の反応物であるオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。



(式(1)中、Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ であり、nは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式(G)を示す。

【化2】



但し、nが1の場合Mは式(G)を示し、nが1より大きい場合、Mの少なくとも1個は式(G)を示し残りは、水素原子を示す。)で表されるエポキシ樹脂(f)である請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】光重合開始剤(D)を含有する請求項目1ないし3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】熱硬化成分(E)を含有する請求項1ないし4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項7】請求項1ないし6のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項8】請求項7に記載の硬化物の層を有する物品。

【請求項9】プリント配線板である請求項8に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

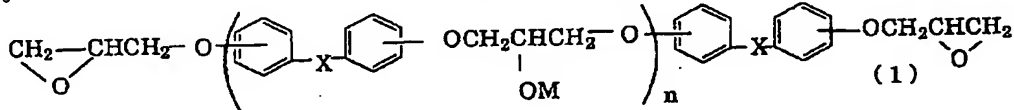
【発明の属する技術分野】本発明の特定のオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有し、プリント配線板用樹脂組成物として有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳細には、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料として有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が、密着性、可撓性(屈曲性)、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

*【請求項2】1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(f)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(g)と多塩基酸無水物(h)との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)を含有する請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(f)が式(1)

【化1】



【従来の技術】基板上にスクリーン印刷などの方法によって形成した配線(回路)パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行われるはんだ付け工程において、不必要な部分にははんだが付着しないように保護するために、カバーコートもしくはソルダーマスクと呼ばれる保護層をプリント配線板上に被覆することが行われている。従来、かかる用途に使用されるソルダーレジストインキとしては、主として多官能エポキシ樹脂系のものが使用されてきたが、得られる硬化膜は耐熱性は良好であるが可撓性が低いという問題があった。従って、このようなソルダーレジストインキは、硬化膜の可撓性(屈曲性)が要求されないリジット板のその用途が限定され、近年使用されることが多くなってきたフレキシブルプリント配線板(FPC)への使用は困難である。

【0003】前記のような事情から、近時、可撓性を有するレジストインキとして数多くの提案がなされている。例えば、特開平2-269166号にはポリパラバン酸、エポキシ樹脂及び極性溶媒からなる熱硬化型のソルダーレジストインキが、また特開平6-41485号にはポリパラバン酸とフェノキシ樹脂を必須成分とする熱乾燥型のソルダーレジストインキが提案されている。しかしながら、これらのソルダーレジストは、スクリーン印刷によってレジストパターンを形成するものであるため、スクリーンの線幅等が制限されるなど、今日の高密度化に伴う微細な画像形成への対応は困難である。このため近年においては、特開平2-173749号、特開平2-173750号、特開平2-173751号等にみられるような写真現像型のものの提案もみられるが、未だ充分な可撓性を付与するまでには至っていない。

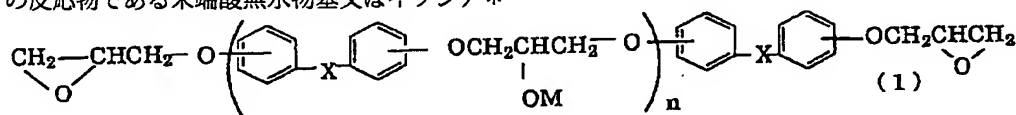
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、今日のプリント回路の高密度化に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、露光及び有機溶剤、水又は希アルカリ水溶液による現像により形成できると共に、後硬化(ポストキュア)工程で熱硬化させて得られる硬化膜が可撓性に富み、はんだ耐熱性、耐熱劣

化性、無電解金メッキ耐性、耐酸性及び耐水性等に優れた皮膜を形成するような有機溶剤、水又はアルカリ現象型の特にフレキシブルプリント配線板用レジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0005】

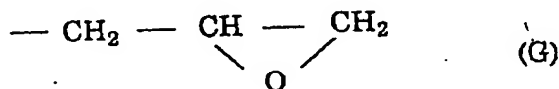
【課題を解決するための手段】本発明者は、前記のような課題を解決するために、特定のオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有した樹脂組成物を使用することにより前記課題を達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明によれば、(1)テトラカルボン酸二無水物(a)とポリイソシアネート化合物(b)の反応物である末端酸無水物基又はイソシアネート



【0007】(式(1)中、Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ であり、nは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式(G)を示す。

【0008】

【化4】



【0009】但し、nが1の場合、Mは式(G)を示し、残りは水素原子を示す。)で表されるエポキシ樹脂である(2)項に記載の樹脂組成物、(4)光重合開始剤(D)を含有する(1)ないし(3)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(5)熱硬化成分(E)を含有する(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(6)プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である(1)ないし(5)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(7)(1)ないし(6)のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物、(8)(7)に記載の硬化物の層を有する物品、(9)プリント配線板である(8)に記載の物品、に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、オリゴマー(A)と希釈剤(B)との混合物である。ここで使用されるオリゴマー(A)の分子量は、重量平均分子量としては、500~100,000が好ましく、又その酸価は0~300mg KOH/gが好ましい。本発明で用いられるオリゴマー(A)は、前記したように、テトラカルボン酸二無水物(a)とポリイソシアネート化合物(b)の反応物である末端酸無水物基又は末端イソシアネート基含有イミド化合物(c)とポリオール(d)と1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)ア

*ネート基含有イミド化合物(c)とポリオール(d)と1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(e)の反応物であるオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物、

(2)1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(f)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(g)と多塩基酸無水物(h)との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)を含有する(1)項に記載の樹脂組成物、(3)1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(f)が式(1)

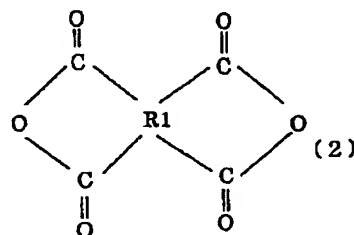
【0006】

【化3】

クリレート(e)の反応物である。更に具体的には、例えばテトラカルボン酸二無水物(a)の無水物基とポリイソシアネート化合物(b)のイソシアネート基を脱炭酸反応を行い末端酸無水物基又は末端イソシアネート基含有イミド化合物(c)を得る。次にイミド化合物(c)の無水物基又はイソシアネート基とポリオール(d)を反応させ、次に1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(e)を反応させることにより得ることができる。一方、前記、イミド化合物(c)とポリオール(d)と(メタ)アクリレート(e)を同時に仕込み、反応させることもできる。テトラカルボン酸二無水物(a)は、例えば一般的(2)

【0011】

【化5】



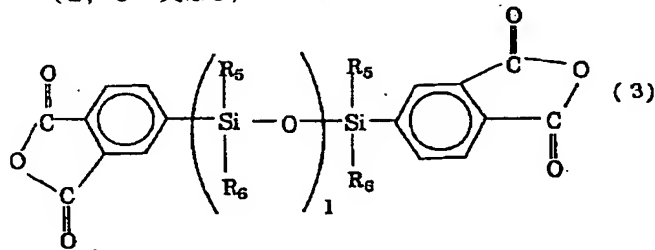
【0012】(式中、R1は炭素原子数が2~30の4価の有機性基を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体等が挙げられる。具体例としては、特に制限は無く、例えばピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,

4, 5, 8-ナフタレントトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4'-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4'-(2, 3-又は3, 4-*

*ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 3, 6, 7-アントラセنتテトラカルボン酸、1, 2, 7, 8-フェナンスレントテトラカルボン酸、4, 4'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタンエチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)等の芳香族テトラカルボン酸の二無水物、下記一般式(3)

【0013】

【化6】



【0014】(式中、R5及びR6は一価の炭化水素基、好ましくは炭素数1~10の炭化水素基、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基(フェニル基、トリル基、ナフチル基)を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、リットルは1以上の整数である)で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物、シクロブテンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジントテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペソレントテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられ、これらは単独又は2種以上の組み合わせで使用される。ポリイソシアネート化合物(b)の具体例としては、例えば2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、水添MDI、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオ

【0015】前記、ポリオール具体例としては、例えばアルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、パーフルオロアルキルポリオール、パーフルオロポリエーテルポリオール、ゴム変性ポリオール、ポリシロキサンポリオール、フェノーリックポリオール及び/又は難燃ポリオール等が挙げられる。

【0016】アルキルポリオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0017】ポリエステルポリオールとしては、縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジェチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等ジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は100~100, 000が好ましい。

【0018】付加重合ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100~100, 000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量は100~100, 000が好ましい。

【0019】ポリエーテルポリオールとしては、PEG系、PPG系、PTG系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100~100, 000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100~100, 000が好ましい。PT

G系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100~100,000が好ましい。

【0020】上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAのエチレンキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、分子量は100~100,000が好ましい。

【0021】その他のポリオールとして、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルとそれ以外の(メタ)アクリル酸エステルの共重合物である(メタ)アクリルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール、分子内にフェノール分子を含有するフェノリックポリオール、エポキシポリオール、リン原子、ハロゲン原子等を含有する難燃ポリオール等が挙げられ、分子量は100~100,000が好ましい。これらポリオール化合物は、ジオール化合物が好ましく単独又は2種以上を混合して使用することができる。前記、テトラカルボン酸二無水物(a)の無水物基1当量に対して、前記ポリイソシアネート化合物(b)のイソシアネート基0.5~0.9当量を脱炭酸反応させることにより末端酸無水物基含有イミド化合物(c-1)を得ることができる。一方、(a)成分の無水物基1当量に対して、(b)成分のイソシアネート基1.1~2.0当量を脱炭酸反応させることにより末端イソシアネート基含有イミド化合物(c-2)を得ることができる。反応温度は通常80~200℃、好ましくは90~130℃である。反応時間は、5~30時間である。反応時、反応を促進するために塩基性化合物、例えばトリブチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、N、N-ジメチルアミノベンゼン等の第三アミン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン等を使用するのが好ましい。使用量は、反応混合物中、0.05~5重量%を使用するのが好ましい。又、有機溶剤類を用いるのが好ましい。

【0022】有機溶剤類の具体例としては、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-ヘプタラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサン、1,2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチルエーテル)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(又は、ジエチル、ジプロピル、ジブチルエーテル)等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート

等のエステル類；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサノン等の炭化水素類、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等の含窒素系極性溶媒類等を用いることができる。

【0023】ポリオール(d)の具体例としては、例えば、前記ポリオールを好ましく用いることができる。

【0024】前記、末端酸無水物基又は末端イソシアネート基含有イミド化合物(c)とポリオール(d)の反応は、(c)成分の無水物基又はイソシアネート基1当量に対して(d)成分の水酸基0.5~0.9当量を用いるのが好ましい。反応温度は、60~150℃が好ましく、特に好ましくは75~100℃である。反応時間は1~30時間が好ましい。

【0025】次に、(c)成分と(d)成分の反応物の無水物基又はイソシアネート基1当量に対して1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(e)の水酸基0.9~2.5当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは1.0~2.0当量である。反応温度は60~150℃が好ましく、特に好ましくは75~100℃である。反応時間は1~30時間が好ましい。

【0026】1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(d)の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(d-1)や1分子中に2個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(d-2)を挙げることができる。

【0027】1分子中に2個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(d-2)の具体例としては、例えば、1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂とアクリル酸又はメタクリル酸の反応物であるエポキシジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。1分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の具体例としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル等の芳香族系ジグリシジルエーテル類；ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテ

ル、シクロヘキサノール、4-ジメタノールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリシクロデカンジメタノールジグリシジルエーテル等の脂肪族系ジグリシジルエーテル類；3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカルボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサノールカルボキシレート、1-エポキシエチル-3，4-エポキシシクロヘキサノールなどの脂環式エポキシ樹脂類；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類等を挙げることができる。

【0028】本発明では、希釈剤（B）を使用する。希釈剤（B）の具体例としては、例えば前記の有機溶剤類やブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチル（又はモノエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はモノエチル）エーテル、テトラエチレングリコールモノメチル（又はモノエチル）エーテル等のアルコール類、コハク酸ジメチルとグルタル酸ジメチルとアジピン酸ジメチルの混合物、ソルベントナフサ等の有機溶剤（B-1）やカルピトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ（メタ）アクリレート等の反応性希釈剤（B-2）が挙げられる。

【0029】本発明の樹脂組成物に含まれる（A）及び（B）成分の量は、（A）+（B）合計で組成物中10～90重量％が好ましく、特に20～80重量％が好ましく、又、（A）と（B）の使用割合は、（A）が10～90重量％、（B）が10～90重量％が好ましい。

【0030】本発明では、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（C）を使用しても良い。不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（C）は、前記したように1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（f）とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（g）と多塩基酸無水物（h）との反応生成物である。

【0031】1分子中2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（f）としては、例えば、前記、一般式

（1）で示されるエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビクレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエ

ーテル類；3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカルボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサノールカルボキシレート、1-エポキシエチル-3，4-エポキシシクロヘキサノールなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジリアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミン類；トリグリシジリアミン類；トリグリシジリアミン類などの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられるが、一般式（1）で示されるエポキシ樹脂が好ましい。なお、一般式（1）におけるnはエポキシ当量から計算される。

【0032】エポキシ樹脂（f）は、一般式（1）において、Mが水素原子である原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンを反応させることにより得ることができる。原料エポキシ化合物は市販されており、例えばエピコートシリーズ（エピコート1009、1031：油化シェルエポキシ（株）製）、エピクロンシリーズ（エピクロンN-3050、N-7050：大日本インキ化学工業（株）製）、DERシリーズ（DER-642U、DER-673MF：ダウケミカル（株）製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、YDFシリーズ（YDF-2004、2007：東都化成（株）製）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂等があげられる。

【0033】原料エポキシ化合物とエピハロヒドリンの反応は、好ましくはジメチルスルホキシドの存在下に、行われる。エピハロヒドリンの使用量は、原料エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基1当量に対して1当量以上使用すれば良い。しかしながらアルコール性水酸基1当量に対して1.5当量を超えると増量した効果はほとんどなくなる一方、容積効率が悪くなる。

【0034】反応を行う際に、アルカリ金属水酸化物を使用する。アルカリ金属水酸化物としては、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどが使用できるが苛性ソーダが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、式（2）で表される化合物のMが水素原子である原料エポキシ化合物のエポキシ化したアルコール水酸基1当量に対してほぼ1当量使用すれば良い。式（1）で表される化合物のMが水素原子である原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基を全量エポキシ化する場合に過剰に使用しても構わないが、アルコール性水酸基1当量に対して2当量を超えると若干高分子化が起こる傾向にある。

【0035】反応温度は、30～100℃が好ましい。反応温度が30℃未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となる。反応温度が100℃を超えると副反応が多く起こり好ましくない。

【0036】反応終了後、過剰のエピハロヒドリン及びジメチルスルホキシドを減圧下留去した後、有機溶剤に生成樹脂を溶解させアルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行うこともできる。

【0037】エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(g)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、アクリル酸ダイマー、などが挙げられ、なかでも(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0038】前記、エポキシ樹脂(f)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(g)を反応させ、エポキシ(メタ)アクリレート化合物を得る。エポキシ樹脂のエポキシ基の1当量に対して(h)成分の総量のカルボキシル基の0.3~1.2当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは、0.9~1.05当量である。

【0039】反応時又は反応後に、希釈溶剤として、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類の1種又は2種以上を加えてもよい。

【0040】又、反応時又は反応後に、前記の反応性希釈剤(B-2)の1種又は2種以上を使用することができる。

【0041】更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチピン、トリフェニルホスフィン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1~10重量%、特に好ましくは、0.3~5重量%である。

【0042】反応中、エチレン性不飽和基の重合を防止するために、重合防止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えばメトキノン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェノチアジン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01~1重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%である。反応温度は、通常60~150℃、特に好ましくは80~120℃である。又、反応時間は好ましくは5~60時間である。

【0043】次いで、多塩基酸無水物(h)を反応させる。多塩基酸無水物(h)としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチル-テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸等があげられる。その使用量は、前記エポ

キシ(メタ)アクリレート中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり、前記の多塩基酸無水物の好ましくは0.05~1.00当量反応させる。反応温度は、通常60~150℃、特に好ましくは80~100℃である。

【0044】その使用量は、前記(A)+(B)成分100重量部に対して、通常0~300重量部、好ましくは30~200重量部となる割合が適当である。

【0045】本発明では、光重合開始剤(D)を使用しても良い。光重合開始剤(D)としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントキン、2-イソプロピルチオキサントキン、2-クロロチオキサントキンなどのチオキサントキン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4,4-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサライド等が挙げられる。

【0046】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

【0047】光重合開始剤(D)の使用量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の総重量100重量部に対して、通常0.5~20重量部、好ましくは2~15重量部となる割合が好ましい。

【0048】本発明は、上述した各成分に更に硬化系成分として、熱硬化成分(E)を用いることが好ましく、これを用いることにより、半田耐性や電気特性に優れたプリント配線板用材料とすることができる。本発明で用いる熱硬化成分(E)としては、オリゴマー(A)と不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)と熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に特定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物などを挙げる事ができる。エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスフェノールA型

エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビキレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3，4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50℃以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ好ましい。

【0049】メラミン化合物としては、メラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

【0050】オキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2，5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2，4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

【0051】ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物の具体例としては、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物の水酸基1当量と1級アミンのアノミ基約1当量との混合物を70℃以上に加熱したホルムアルデヒド1～5モル中に添加して、通常70～110℃、好ましくは、90～100℃で20～120分反応させ、その後120℃以下の温度で減圧乾燥することにより合成することができる。フェノール性水酸基を有する化合物のフェノール性水酸基のすべてが第1級アミンとホルムアルデヒドと反応し、ジヒドロベンゾオキサジン環を形成するようにしたものが好ましい。フェノール性水酸基を有する化合物としては、特に制限は無く、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピフェノール、トリスフェノール、テトラフェノール等の化合物、フェノール樹脂等を挙げることができる。このフェノール樹脂としては、フェノール若しくはキシレノール、*t*-ブチルフェノール、オクチルフェノール等のアルキルフェノールなどの1価のフェノール化合物、レゾルシノール、ビスフェノールA等の多価フェノール化合物などのフェノール化合物とホルムアルデヒドを反応させて得られノボラック樹脂若しくはレゾール樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、メラミンフェノール樹脂、ポリブタジエン変性フェ

ノール樹脂等がある。1級アミンとしては、特に制限はなく、メチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、置換アニリン等を挙げることができる。ホルムアルデヒドは、ホルマリン、ポリホルムアルデヒドの形態で使用しても良い。

【0052】ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物は、公知の方法（例えば、独国公開特許2217099号、H. Ishida, J. Polym. Sci., Part A32, 1121 (1994)等）により得られる。

【0053】これらの熱硬化成分（E）の中でも特に（A）及び（C）成分中のカルボキシル基との反応性に優れ、かつ銅との密着性も良好である点からエポキシ樹脂やジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物等が好ましい。

【0054】上記熱硬化成分（E）の使用量の好適な範囲は、通常、前記（A）及び（C）成分中のカルボキシル基1個当り、該熱硬化成分（E）の官能基が通常0.2～3.0当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から1.0～1.5当量となる割合が好ましい。

【0055】また、上記熱硬化成分（E）としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記（A）及び（C）成分中のカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2，4-ジアミノトリアジン、2，4-ジアミノ-6-トリルトリアジン、2，4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N，N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、*m*-アミノフェノール等の三級アミン類；ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

【0056】さらに、本発明では、前記したオリゴマー（A）、希釈剤（B）、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（C）、光重合開始剤（D）及び熱硬化成分（E）に、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁

止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0057】なお、前記のような(E)成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント回路板への塗布前に混合して用いるのが好ましい。すなわち、前記、(A)及び(C)成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記(E)成分を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0058】本発明の樹脂組成物は、支持体としては例えば重合体フィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルム)上に希釈剤(B)として使用している有機溶剤類(B-1)を蒸発させ積層して感光性フィルムとして用いることもできる。

【0059】本発明の樹脂組成物(液状又はフィルム状)は、電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である他、封止材、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー(エキシマーレーザー等)等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は通常0.5~160 μ m程度で、1~60 μ m程度が好ましい。

【0060】本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により通常5~160 μ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常60~110℃、好ましくは60~100℃の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ(又は接触しない状態で塗膜の上に置く)、紫外線を通常10~2000mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100~200℃、好ましくは140~180℃の温度で加熱処理をすることにより、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0061】上記、現像に使用される有機溶剤として

は、例えばトリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類、水、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

【0062】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0063】(末端酸無水物基含有イミド化合物(c-1)の合成例)

合成例1

γ -ブチロラクトン1764g、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)1230g(3モル)及びトリブチルアミン9.0gを仕込んだ後、98℃に昇温し、95~100℃に保ちながら、4,4'-ジシクロヘキシルメタン-ジイソシアネート524g(2モル)を約5時間で少量づつ添加した。添加後、98℃で約15時間反応を続けイソシアネート濃度が0.1重量%以下になった後、室温に冷却し、固形分酸価(mg KOH/g)128、不揮発分50%、末端酸無水物基含有イミド化合物(c-1-1)を得た。

【0064】合成例2

γ -ブチロラクトン896.3g、無水ピロメリット酸436g(2モル)及びトリブチルアミン4.0gを仕込んだ後、98℃に昇温し、95~100℃に保ちながら、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート2モルと3-メチルー1,5-ペンタンジオール1モルの反応物455g(1モル)を約5時間で少量づつ添加した。添加後、98℃で約15時間反応を続けイソシアネート濃度が0.1重量%以下になった後、室温に冷却し、固形分酸価(mg KOH/g)250、不揮発分50%、末端酸無水物基含有イミド化合物(c-1-2)を得た。

【0065】(1分子中に2個の水酸基を有する(メタ)アクリレート(d)の合成例)

合成例 3

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (東都化成 (株) 製、商品名 YD-8125、エポキシ当量 175) 350 g、アクリル酸 144.1 g、P-メトキシフェノール 0.24 g 及びトリフェニルホスフィン 1.0 g を仕込み、98℃ に昇温し、約 30 時間反応させ、酸価 (mg KOH/g) が 1.0 以下になったところで終了とし、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルのエポキシアクリレート (e-1) を得た。

【0066】 (オリゴマー (A) の合成例)

合成例 4

合成例 1 で得た末端酸無水物基含有イミド化合物 (c-1-1) 3528.5 g、ポリテトラメチレングリコール (平均分子量 650) 325 g 及びカルビトールアセテート 325 g を仕込み 95℃ で 10 時間反応させ、次いで 2-ヒドロキシエチルアクリレート 127.6 g、P-メトキシフェノール 0.4 g 及びカルビトールアセテート 128 g を仕込み 90℃ で約 10 時間反応し、酸無水物基が無くなったところで反応を終了した。生成物の重量平均分子量約 7000 (GPC による)、固形分の酸価 34 (mg KOH/g)、不揮発分 50% オリゴマー (A-1) を得た。

【0067】 合成例 5

合成例 2 で得た末端酸無水物基含有イミド化合物 (c-1-2) 3585.2 g、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール 144 g 及びカルビトールアセテート 144 g を仕込み 10 時間反応させ、次いで合成例 3 で得たエポキシアクリレート (e-1) 991 g 及びカルビトールアセテート 991 g を仕込み 90℃ で約 10 時間反応し、酸無水物基が無くなったところで反応を終了した。生成物の重量平均分子量約 7100 (GPC による)、固形分の酸価 48 (mg KOH/g)、不揮発分 50% のオリゴマー (A-2) を得た。

【0068】 (ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物 (E) の合成例)

合成例 6

<フェノールノボラック樹脂の合成> フェノール 190 g、ホルマリン (37% 水溶液) 100 g 及び、しゅう酸 0.4 g を仕込み、環流温度で約 6 時間反応させた。引続き、内部を減圧してから未反応のフェノール及び縮合水を除去した。得られた樹脂は、軟化点 84℃、3~多核体/2 核体比: 82/18 (GPC によるピーク面積比) であった。

【0069】 <ジヒドロベンゾオキサジン環の導入> 上記により合成したフェノールノボラック樹脂 170 g

(水酸基 1.6 モル相当) をアニリン 140 g (1.6 モル) と混合し、80℃ で溶解し均一な混合溶液を調製した。この混合溶液を 90℃ に加熱したホルマリン 259 g に 30 分で添加した。添加終了後、3 時間環流温度に保ち、然る後に 100℃ で約 2 時間、減圧にして縮合

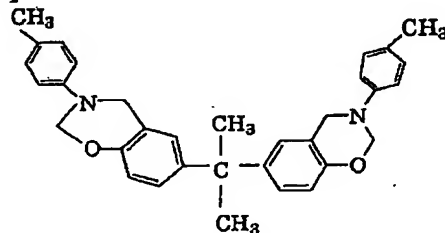
水を除去し、反応した水酸基の全てにジヒドロベンゾオキサジン環が導入した化合物 (E-1) を合成した。過剰のアニリンやホルマリンは乾燥中に除かれ、この化合物の収量は 300 g であった。これは、フェノールノボラック樹脂の水酸基のうち、1.4 モルが反応し、ジヒドロベンゾオキサジン環化したことを示している。

【0070】 合成例 7

ビスフェノール A 91.2 g (0.4 モル)、37% ホルマリン 130 g (1.6 モル)、P-アニシジン 98.5 g (0.8 モル)、トルエン 250 ml リットルを仕込み、攪拌しながら 80℃ で 5 時間反応させた。反応生成物を静置し、水層を分離した後、有機層を 2 リットルの水で 2 回洗浄した。その後水層を分離してからトルエンを減圧で留去して、200 g の黄色固体を得た。反応生成物をアセントから再結晶することにより、融点が 150.8℃ で、構造式は、以下の様なジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物 (E-2) であった。

【0071】

【化 7】



【0072】 (不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (C) の合成例)

合成例 8

前記、一般式 (1) において X が -CH₂-、M が水素原子、平均の重合度 n が 6.2 であるビスフェノール F 型エポキシ化合物 (エポキシ当量 950 g/e q、軟化点 85℃) 380 部とエピクロルヒドリン 925 部をジメチルスルホキシド 462.5 部に溶解させた後、攪拌下で 70℃ で 98.5% NaOH 60.9 部 (1.5 モル) を 100 分かけて添加した。添加後さらに 70℃ で 3 時間反応を行った。反応終了後、水 250 部を加え水洗を行った。油水分離後、油層よりジメチルスルホキシドの大半及び過剰の未反応エピクロルヒドリンを減圧下に蒸留回収し、次いでジメチルスルホキシドを留去し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケトン 750 部に溶解させ、更に 30% NaOH 10 部を加え、70℃ で 1 時間反応させた。反応終了後、水 200 部で 2 回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量 310 g/e q、軟化点 69℃ のエポキシ樹脂 (f) を得た。得られたエポキシ樹脂 (f) は、エポキシ当量から計算すると、前記出発物質ビスフェノール F 型エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基 6.2 個のうち約 5 個がエポ

キシ化されたものであった。このエポキシ樹脂(f) 310部及びカルビトールアセテート251部を仕込み、90℃に加熱攪拌し、溶解した。得られた溶液を60℃まで冷却し、アクリル酸60部、ダイマー酸(酸価(mg KOH/g)=196) 97部、メチルヒドロキノン0.8部、トリフェニルホスフィン2.5部を加え、80℃で加温溶解し、98℃で35時間反応させ、酸価が0.5mg KOH/g、固形分が65%であるエポキシアクリレートを得た。次いで、このエポキシアクリレ*

表1

	実施例			比較例	
	1	2	3	4	1
合成例4で得たオリゴマー(A-1)	140		140		
合成例5で得たオリゴマー(A-2)		160		160	
合成例8で得た不飽和基含有 ポリカルボン酸樹脂(C-1)	46	31	46	31	154
合成例6で得たジヒドロベンゾオキ サジン環含有化合物(E-1)	30				
合成例7で得たジヒドロベンゾオキ サジン環含有化合物(E-2)		30			30
EPPN-201*1			30	40	
カヤキュア-DETX-S*2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
KAYARAD DPHA*3	16	16	16	16	16
シリカ(微粉)	10	10	10	10	10
メラミン			1.2	1.2	
シアニンブルー(顔料)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
KS-66*4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イルガキュア-907*5	10	10	10	10	10
カルビトールアセテート			10	10	7.5
現像性	○	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○	×
耐熱劣化性	○	○	○	○	×
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○	○

【0074】注

*1 EPPN-201:日本化薬(株)製、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、軟化点67℃

*2 カヤキュア-DETX-S:日本化薬(株)製、光重合開始剤2,4-ジエチルチオキサントン

*3 KAYARAD DPHA:日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物

*4 KS-66:信越化学工業(株)製、シリコーン消泡剤

*イルガキュア-907:チバ・ガイギ社製、光重合開始剤、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン

【0075】評価方法:得られた各レジスト組成物の評価は、次のようにして行った。即ち、表1に示す各実施例及び比較例のレジスト組成物をスクリーン印刷により

*ート718.5部、無水コハク酸100部、カルビトールアセテート54部を仕込み、90℃で6時間反応し、固形分酸価が99mg KOH/g、固形分が65%である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C-1)を得た。

【0073】実施例1~4、比較例1

表1の配合組成にしたがって配合混合し、三本ロールミルを用いて混練し、ソルダーレジスト組成物を調製した。

プリント回路基板(イミドフィルムに銅箔を積層したもの)に塗布し、80℃で20分乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光機を用いて500mJ/cm²の積算露光量で紫外線を照射し、有機溶剤又は1wt% Na₂CO₂水溶液で現像を行い、さらに150℃で50分熱硬化して試験基板を作製した。得られた試験基板について、アルカリ現像性、はんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性、及び無電解金メッキ耐性の特性評価を行った。その結果を表1に示す。なお、評価方法及び評価基準は、次の通りである。

【0076】(1)現像性:80℃で60分間塗膜の乾燥を行い、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液でのスプレー現像による現像性を評価した。

○・・・目視により残留物無し。

×・・・目視により残留物有り。

【0077】(2)はんだ耐熱性:試験基板にロジン系

フラックスを塗布して260℃の溶融はんだに10秒間浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離したときの硬化膜の状態を判定した。

○・・・異常なし。

×・・・剥離あり。

【0078】(3)可撓性：試験基板を180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0079】(4)耐熱劣化性：試験基板を125℃で5日間放置した後、180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0080】(5)無電解金メッキ耐性：以下のように試験基板に金メッキを行った後、セロハン粘着テープで剥離したときの状態で判定した。

○・・・異常無し。

△・・・若干剥離あり。

×・・・剥離なし。

【0081】無電解金メッキ方法：試験基板を30℃の酸性脱脂液（（株）日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20V₀1%水溶液）に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に3*30

*分間浸漬して水洗した。10V₀1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30℃の触媒液（（株）メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10V₀1%水溶液）に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触媒付与を行った試験基板を、85℃のニッケルメッキ液の20V₀1%水溶液、pH4.6)に20分間浸漬して、無電解ニッケルメッキを行った。10V₀1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95℃の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレスUP15V₀1%とシアン化金カリウム3V₀1%の水溶液、pH6)に10分間浸漬して無電解金メッキを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60℃の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をよく切り、乾燥し、無電解金メッキした試験基板を得た。表1に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は良好なアルカリ現像性を示し、又ハンダ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ性に優れた硬化膜を与える。

【0082】

【発明の効果】本発明により、硬化物の可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物は、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 9 J 5/00

C 0 9 J 5/00

5 E 3 1 4

167/06

167/06

5 E 3 4 6

175/14

175/14

179/08

179/08

Z

H 0 5 K 3/28

H 0 5 K 3/28

D

3/46

3/46

T

F ターム(参考) 4J011 QB18 QB19 SA02 SA03 SA04
SA06 SA07 SA12 SA14 SA16
SA22 SA24 SA25 SA32 SA34
SA63 SA64 SA84 UA01
4J027 AD03 AE01 CA22 CB10 CC05
CD08
4J036 AB17 AD07 AD08 AD09 AD10
AF06 AF07 AF10 AG03 AG06
AH07 DC05 DC07 DD07 FB04
JA10
4J040 DF061 DF062 EB131 EB132
EC041 EC042 EC061 EC062
EC071 EC072 EC081 EC082
EC091 EC092 EC111 EC112
EC121 EC122 EC131 EC132
EC321 EC322 ED141 ED142
EF051 EF052 EF111 EF121
EF122 EF161 EF162 EF181
EF182 EF221 EF222 EH031
EH032 GA07 HB13 HB19
HB21 HC26 HD19 HD21 JA02
JB02 KA23 KA24 LA00 LA08
LA09 MA02 MA10 MB03 NA20
PA30 PA32
4J043 PA18 RA35 SA12 TA14 TA22
UA011 UA012 UA022 UA121
UA122 UA131 UA132 UA261
UA262 UA332 UB012 UB062
UB122 UB152 UB281 UB302
UB322 UB352 UB381 WA05
XA13
5E314 AA27 AA32 CC07 FF06 FF19
GG10 GG14
5E346 AA12 CC09 CC10 CC38 DD03
DD23 DD47 GG07 GG17 GG18
HH13 HH18

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-323036

(43)Date of publication of application : 20.11.2001

(51)Int.Cl.

C08F299/02
C08F 2/48
C08F290/06
C08G 59/42
C08G 73/12
C09J 5/00
C09J167/06
C09J175/14
C09J179/08
H05K 3/28
H05K 3/46

(21)Application number : 2000-143801

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.2000

(72)Inventor : MATSUO YUICHIRO
MORI SATORU
OZAKI TORU
KOYANAGI TAKAO
YOKOSHIMA MINORU

(54) RESIN COMPOSITION, SOLDER RESIST RESIN COMPOSITION AND THEIR CURED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition giving a cured product having excellent flexibility, soldering heat-resistance, thermal aging resistance and electroless gold plating resistance, developable with organic solvent or dilute alkali solution and suitable for solder resist and interlaminar insulation layer.

SOLUTION: The resin composition contains (A) an oligomer produced by reacting (a) an imide compound having terminal acid anhydride group or isocyanate group and obtained by the reaction of (b) a tetracarboxylic acid dianhydride with (c) a polyisocyanate, (d) a polyol and (e) a (meth)acrylate having at least one hydroxy group in the molecule and (B) a diluent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]